제12장 변분 및 단열 어림법
(Variational and Adiabatic Approximations)

이제까지 우리가 살펴본 건드림 방식에 의한 풀이의 경우 정확한 해를 구하기 어려운 주어진 계의 전체 해밀토니안을 정확한 해를 갖는 근사적인 해밀토니안과 추가적인 건드림 해밀토니안으로 나누어 근사적인 해밀토니안의 정확한 해를 구한 후에 건드림 해밀토니안의 해를 근사적인 해밀토니안의 정확한 해들의 선형결합으로 차수에 따라 근사적으로 구하는 방식이었다. 그러나 이와 같이 해밀토니안을 나누지 않고 앞서 살펴본 WKB 어림에서와 같이 전체 해밀토니안 자체에 대한 근사적인 해를 구할 수도 있을 것이다. 이 장에서는 이러한 전체 해밀토니안에 대한 근사적인 해를 구하는 방법을 생각해 보겠다.

12.1 변분 원리(Variational principle)

정확한 해를 구하기 어려운 계의 경우 변분원리를 적용하여 근사적인 바닥상태 에너지를 구할 수 있다. 이는 해밀토니안의 기댓값에 대한 다음의 특성 즉, 임의의 상태에 대한 해밀토니안의 기댓값은 바닥상태 에너지보다 더 작지 않다는 것이다. 우리는 이러한 특성에 변분원리를 적용하여 정확히 풀기 어려운 계의 바닥상태 에너지를 근사적으로 구할 수 있다. 이제 변분원리의 적용에 앞서 임의의 상태 $|\psi>$ 에 대한 해밀토니안의 기댓값이 바닥상태 에너지 E_0 보다 실제로 크거나 같다는 것을 증명하여 보자.

$$\langle\psi|H|\psi\rangle \geq E_0$$

증명: 먼저 해밀토니안이 다음과 같은 정확한 해를 가진다고 가정하자.

$$H\,|\psi_n> \,= E_n\,|\psi_n> \qquad (n=0,1,2,\cdots)$$

여기서 $E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \cdots$ 의 관계에 있다. 이제 임의의 상태 $|\psi>$ 를 고유상태들로 다음과 같이 전개하자.

$$|\psi> \,= \sum_n c_n |\psi_n>$$

그러면 임의의 상태 $|\psi>$ 에 대한 해밀토니안 H 의 기댓값은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\langle\psi|H|\psi\rangle = \sum_{n,m} c_n^* c_m \langle\psi_n|H|\psi_m\rangle$$

위에서 $\langle\psi_n|H|\psi_m\rangle = E_m\,\delta_{nm}$ 의 관계가 성립하므로 이 관계를 적용하면 다음의 관계식에 의해 증명이 완료된다.

$$\langle\psi|H|\psi\rangle = \sum_n |c_n|^2 E_n \geq \sum_n |c_n|^2 E_0 = E_0 \sum_n |c_n|^2 = E_0$$

여기서 임의 상태의 각 고유상태에 대한 전개계수 절대값의 제곱 $|c_n|^2$ 은 임의의 상태가 각 고유상태로 측정될 확률가 같으므로 그 합은 1 이 됨($P_n = |c_n|^2$, $\sum_n P_n = 1$)을 사용

하였다. ■

이러한 위의 특성에 변분원리를 적용하기 위하여 임의의 상태 $|\psi>$ 를 매개변수(들)를 갖는 적당한 시험 파동함수(trial wave function) $\psi(x;\lambda,..)$ ($\lambda,..$ 는 매개변수들)로 나타내어 보자. 그러면 그러한 시험 파동함수에 대한 해밀토니안의 기댓값은 위에 기술한 특성에 의하여 항상 바닥상태 에너지보다 크거나 같을 것이다. 여기서 매개변수(들)을 변화시켜 가장 작은 해밀토니안의 기댓값을 주는 매개변수(들)를 찾으면 그때의 기댓값은 바닥상태 에너지에 대한 근사값이 될 것이며 이러한 매개변수(들) 값을 갖는 시험 파동함수는 바닥상태에 대한 근사적인 파동함수가 될 것이다. 우리는 이러한 과정을 시험 파동함수 자체를 변화시켜가며 반복적으로 시행하여 그 중 가장 낮은 기댓값을 주는 경우를 찾음으로써 바닥상태에 가장 근접한 에너지와 파동함수를 찾을 수 있을 것이다.

이제 실제 물리계에 이러한 방법을 적용하는 예로서 이미 우리가 그 정확한 해를 알고 있는 1차원 단순 조화떨개의 경우에 대하여 생각하여 보자. 우리는 시험 파동함수로서 아래의 가우스꼴 파동함수(Gaussian wave function)를 가정하겠다.

$$H=\frac{p^2}{2m}+\frac{1}{2}kx^2\,,\qquad \psi(x;\lambda,A)=Ae^{-\lambda x^2}\ \ (A,\lambda>0)$$

먼저 파동함수 규격화로부터 우리는 A 값을 구할 수 있다.

$$\langle\psi|\psi\rangle=A^2\int_{-\infty}^{\infty}dx\,e^{-2\lambda x^2}=A^2\sqrt{\frac{\pi}{2\lambda}}=1$$

즉 $A=\left(\frac{2\lambda}{\pi}\right)^{1/4}$ 이 되어야 한다. 다음으로 해밀토니안의 기댓값을 구하여 보자.

$$\begin{aligned}\langle\psi|H|\psi\rangle&=A^2\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\lambda x^2}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+\frac{1}{2}kx^2\right)e^{-\lambda x^2}dx\\&=A^2\int_{-\infty}^{\infty}\left\{\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right)\left[-2\lambda+4\lambda^2x^2\right]+\frac{1}{2}kx^2\right\}e^{-2\lambda x^2}dx\\&=A^2\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\left[-\sqrt{2\lambda\pi}+\frac{\sqrt{2\lambda\pi}}{2}\right]+\frac{\sqrt{\pi}\,k}{8\lambda\sqrt{2\lambda}}\right\}\end{aligned}$$

여기서 $k=mw^2$ 을 적용하면 기댓값은 다음과 같다.

$$\langle\psi|H|\psi\rangle=\frac{\lambda\hbar^2}{2m}+\frac{mw^2}{8\lambda}\equiv E(\lambda)$$

이 값의 최저는 $\frac{dE(\lambda)}{d\lambda}=0$ 일 때($\frac{dE(\lambda)}{d\lambda}=\frac{\hbar^2}{2m}-\frac{mw^2}{8\lambda^2}=0$)에 해당하므로

$\lambda=\frac{mw}{2\hbar}$ 가 되어 이 기댓값의 최저값은 다음과 같다.

$$E(\lambda)_{\min}=\frac{\hbar w}{4}+\frac{\hbar w}{4}=\frac{\hbar w}{2}$$

이는 우리가 알고 있는 단순 조화떨개의 바닥상태 에너지와 정확히 일치한다. 이는 우리가 사용한 시험 파동함수가 단순 조화떨개의 바닥상태 고유함수와 우연히 같았기 때문이다. 만약에 우리가 다른 시험 파동함수를 사용하였다면 이보다 더 큰 기댓값을 얻었을 것이다. 이

는 시험 파동함수를 실제 바닥상태 파동함수와 얼마나 비슷하게 설정하느냐에 따라 바닥상태 에너지에 더 근접한 값을 얻을 수 있음을 뜻한다.

연습문제 1
1차원 단순 조화떨개에서 아래의 시험 파동함수를 써서 위에서 살펴본 변분원리 방식을 적용하여 바닥상태 에너지의 근사값을 구하시오.

$$\psi(x;c,a) = c - a|x| \ , \quad |x| \le \frac{c}{a} \quad (a,c>0)$$

12.2 단열 어림법 (Adiabatic approximation)

단열 어림법은 H 가 매우 천천히 변하는 경우 즉, $\frac{dH}{dt} \simeq 0$ 이어서 계가 매우 천천히 변하는 경우에 적용하는 어림법이다. 이러한 경우 에너지 준위들의 구성이 시간에 대해 거의 변화가 없다고 가정하면 임의의 시간 t 에 고유상태들이 다음과 같이 표현될 수 있을 것이다.

$$H(t)\psi_n(t) = E_n(t)\psi_n(t)$$

이제 시간에 의존하는 슈뢰딩거 방정식 $i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = H(t)\psi(t)$ 를 만족하는 계의 상태 ψ 를

$$\psi(t) = \sum_n c_n(t)\psi_n(t)\exp\left[-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} dt' E_n(t')\right] \quad \text{-------- (1)}$$

로 표현하면, 위의 시간의존 슈뢰딩거 방정식은 다음과 같이 된다.

$$i\hbar\sum_n\left\{\dot{c}_n\psi_n e^{-\frac{i}{\hbar}\int E_n dt'} + c_n\dot{\psi}_n e^{-\frac{i}{\hbar}\int E_n dt'} - \frac{i}{\hbar}E_n c_n\psi_n e^{-\frac{i}{\hbar}\int E_n dt'}\right\}$$
$$= \sum_n c_n H(t)\psi_n e^{-\frac{i}{\hbar}\int E_n dt'} = \sum_n c_n E_n \psi_n e^{-\frac{i}{\hbar}\int E_n dt'}$$

이는 곧 다음 관계식을 준다.

$$\sum_n \dot{c}_n\psi_n e^{-\frac{i}{\hbar}\int E_n dt'} = -\sum_n c_n\dot{\psi}_n e^{-\frac{i}{\hbar}\int E_n dt'} \quad \text{----------- (2)}$$

참고로 위에서 상태 ψ를 (1)식처럼 썼던 이유는 고유상태의 시간의존 슈뢰딩거 방정식 $i\hbar\frac{\partial\psi_n}{\partial t} = E_n(t)\psi_n(t)$ 은 아래와 같이 다시 쓸 수 있으므로

$$\int_{t_0}^{t}\frac{d\psi_n}{\psi_n} \cong \frac{1}{i\hbar}\int_{t_0}^{t}E_n(t')\,dt'$$

상태 ψ_n 이 근사적으로 아래와 같이 써질 수 있다.

$$\psi_n(t) \simeq \psi_n(t_0)\,e^{-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}E_n(t')dt'}$$

(1)식은 이와 같은 지수함수 부분에서의 에너지 준위에 따른 시간 의존성을 표시하고 나머

지 시간 의존성은 $\psi_n(t)$에 포함하여 일반화시켰다고 볼 수 있을 것이다.

이제 어떤 시간 t 에서 고유상태들이 서로 직교하여 $\langle \psi_n(t) | \psi_m(t) \rangle = \delta_{nm}$ 가 성립한다고 하면, (2)식 양변에 $< \psi_m(t) |$ 를 작용하면 다음 식을 얻는다.

$$\dot{c}_m e^{-\frac{i}{\hbar}\int E_m dt'} = -\sum_n c_n \langle \psi_m | \dot{\psi}_n \rangle e^{-\frac{i}{\hbar}\int E_n dt'}$$

여기서 편의를 위해 $t_0 = 0$을 대입하고 위 식을 다시 쓰면 다음과 같아진다.

$$\dot{c}_m = -\sum_n c_n \langle \psi_m | \dot{\psi}_n \rangle e^{-\frac{i}{\hbar}\int_0^t dt' [E_n(t') - E_m(t')]}$$

$$= -c_m \langle \psi_m | \dot{\psi}_m \rangle - \sum_{n \neq m} c_n \langle \psi_m | \dot{\psi}_n \rangle e^{-\frac{i}{\hbar}\int dt' [E_n - E_m]} \quad \text{------} \quad (3)$$

한편, $H(t)\psi_n(t) = E_n(t)\psi_n(t)$ 를 시간 미분하면 $\dot{H}\psi_n + H\dot{\psi}_n = \dot{E}_n\psi_n + E_n\dot{\psi}_n$ 이 되고, 이의 양변에 $< \psi_m |$ 을 작용시키면 다음과 같아진다.

$$\langle \psi_m | \dot{H} | \psi_n \rangle + \langle \psi_m | H | \dot{\psi}_n \rangle = \dot{E}_n \langle \psi_m | \psi_n \rangle + E_n \langle \psi_m | \dot{\psi}_n \rangle$$

이는 다시 다음과 같이 되어,

$$\langle \psi_m | \dot{H} | \psi_n \rangle + E_m \langle \psi_m | \dot{\psi}_n \rangle = \dot{E}_n \delta_{mn} + E_n \langle \psi_m | \dot{\psi}_n \rangle,$$

$m \neq n$ 인 경우 다음 관계식을 준다.

$$\langle \psi_m | \dot{\psi}_n \rangle = \frac{\langle \psi_m | \dot{H} | \psi_n \rangle}{E_n - E_m}$$

그러므로 (3)식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\dot{c}_m = -c_m \langle \psi_m | \dot{\psi}_m \rangle - \sum_{n \neq m} c_n \frac{\langle \psi_m | \dot{H} | \psi_n \rangle}{E_n - E_m} e^{-\frac{i}{\hbar}\int dt' (E_n - E_m)} \quad \text{-------} \quad (4)$$

이제 $\dot{H} \simeq 0$ 일 경우, 즉 시간에 대해 느리게 변할 때는 위 식은 다음과 같이 된다.

$$\dot{c}_m \cong -c_m \langle \psi_m | \dot{\psi}_m \rangle \quad \text{------------} \quad (5)$$

그런데 $\langle \psi_m | \psi_m \rangle = 1$ 로부터 $\langle \dot{\psi}_m | \psi_m \rangle + \langle \psi_m | \dot{\psi}_m \rangle = 0$ 이 되므로, $\langle \psi_m | \dot{\psi}_m \rangle$ 은 순허수(pure imaginary)가 되어 $\langle \psi_m | \dot{\psi}_m \rangle = i\gamma_m(t)$ (γ_m은 실수)로 쓸 수 있다. 그러므로 우리는 단열 어림의 경우 최종적으로 다음의 결과를 얻는다.

$$\frac{dc_m}{dt} \cong -i c_m \gamma_m(t)$$

이로부터 계수 c_m은 다음과 같이 주어진다.

$$\boxed{c_m(t) \cong c_m(0) e^{-i\int_0^t \gamma_m(t') dt'}}$$

이제 $c_m(0) = \delta_{ml}$ 이라고 하면 즉 초기에 상태가 l 번째 고유상태에 있었다면 단열어림

$(\dot{H} \simeq 0)$의 경우 시간 t에서의 상태 ψ는 (1)식으로부터 다음과 같이 주어진다.

$$\psi(t) \doteq \psi_l(t)\, e^{-i\int_0^t \gamma_l(t')dt'}\; e^{-\frac{i}{\hbar}\int_0^t E_l(t')dt'}$$

앞에서 $\langle \psi_l \mid \dot{\psi}_l \rangle = i\gamma_l(t)$ 로 주어졌으므로 우리는 시간 t에서의 상태 $\psi(t)$를 초기의 l 번째 고유상태 ψ_l 에서 위상이 변화한 것으로 다음과 같이 표시할 수 있을 것이다.

$$\boxed{\psi(t) = e^{i[\delta_g(t)+\delta_d(t)]}\psi_l(t)} \quad \text{----------} \quad (6)$$

여기서 두 위상 $\delta_g \equiv i\int_0^t \langle \psi_l \mid \dot{\psi}_l \rangle dt'$ 와 $\delta_d \equiv -\frac{1}{\hbar}\int_0^t E_l(t')\,dt'$ 를 우리는 각각 기하학적 위상(geometric phase)과 동역학적 위상(dynamic phase)이라고 부른다.